

BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080615 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/04, A01N 43/90, C07C 255/57, 323/62 // (C07D 487/04, 249:00, 239:00)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02847

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2003 (19.03.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [DE/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). BLETTNER, Carsten [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 48, 68165 Mannheim (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Stockingerstr.7, 67227 Frankenthal (DE). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 2, 68165 Mannheim (DE). GRAMMENOS, Wasilios [DE/DE]; Samuel-Hahnemann Weg 9, 67071 Ludwigshafen (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). GYPSE, Andreas [DE/DE]; B 4 4, 68159 Mannheim (DE). RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHÄFER, Peter [DE/DE];

(25) Einreichungssprache: Deutsch

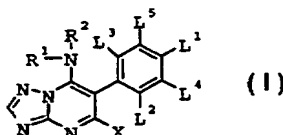
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 739.5 21. März 2002 (21.03.2002) DE
102 15 814.2 10. April 2002 (10.04.2002) DE
102 58 050.2 11. Dezember 2002 (11.12.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUNGICIDAL TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHODS FOR PRODUCING THE SAME, USE THEREOF FOR COMBATING HARMFUL FUNGI AND AGENTS CONTAINING SAID SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(57) Abstract: The invention relates to triazolopyrimidines of formula (I), in which the substituents are defined as follows: L¹ represents cyano, S(=O)_nA¹ or C(=O)A², wherein A¹ stands for hydrogen, hydroxy, alkyl, alkylamino or dialkylamino; A² stands for C₁-C₈ alkoxy, C₁-C₈ haloalkoxy or one of the groups named in A¹; and n stands for 0, 1 or 2; L², L³ represent hydrogen or halogen; L⁴, L⁵ represent hydrogen, halogen or alkyl; X represents halogen, cyano, alkyl, haloalkyl, alkoxy or haloalkoxy; R¹ represents alkyl, haloalkyl, cycloalkyl, halocycloalkyl, alkenyl, alkadienyl, haloalkenyl, cycloalkenyl, alkynyl, haloalkynyl or cycloalkynyl, phenyl, naphthyl, or a five to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocyclyl containing between one and four heteroatoms from the group containing O, N or S; R² represents hydrogen or R¹; R¹ and R² can form, together with the nitrogen atom to which they are bonded, a five or six-membered ring, which can be interrupted and/or substituted by an atom from the group O, N and S; whereby R¹ and/or R² can be substituted in accordance with the description. The invention also relates to methods and intermediate products for producing said compounds, to agents containing the latter and to the use of said compounds for combating harmful fungi.

(57) Zusammenfassung: Triazolopyrimidine der Formel (I), in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: L¹ Cyano, S(=O)_nA¹ oder C(=O)A², worin A¹ Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkylamino oder Di-alkylamino; A² C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genannten Gruppen; n 0, 1 oder 2; L², L³ Wasserstoff oder Halogen; L⁴, L⁵ Wasserstoff, Halogen oder Alkyl; X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R¹ Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Alkyl, Halogenalkyl oder Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclyl, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S; R² Wasserstoff oder R¹; R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder substituiert sein; wobei R¹ und/oder R² gemäß der Beschreibung substituiert sein können; Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

WO 03/080615 A1



Römerstr.1, 67308 Ottersheim (DE). SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE). SCHWÖGLER, Anja [DE/DE]; Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagem-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Neustadt (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschifftring 22c, 68782 Brühl (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

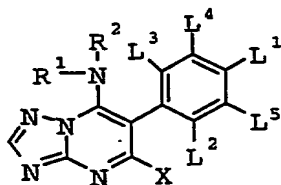
Fungizide Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

15

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L¹ Cyano, S(=O)_nA¹ oder C(=O)A², worin

20 A¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino;

A² C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genannten Gruppen;

25

n 0, 1 oder 2;

L², L³ Wasserstoff oder Halogen;

30 L⁴, L⁵ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

35 R¹ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

40

R² Wasserstoff oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

45

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S

unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

wobei R¹ und/oder R² durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

10 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, 15 C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliederiger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

20 wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

25 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Amino thiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Di-alkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, 30 Alkylsulfoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylamino thiocarbonyl, Dialkylamino thiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkiny lgruppen in diesen Resten 2 bis 35 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

40 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocycl yloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 45 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder

3

durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Aus EP-A 71 792, EP-A 550 113, WO-A 98/46608 und WO-A 99/41255 sind 5-Chlortriazolopyrimidine zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

Fungizid wirksame Triazolopyrimidine mit spezieller Substitution der 6-Phenylgruppe sind aus EP-A 834 513, WO 98/46607, EP-A 945 453, WO 99/48893, US 5 985 883 und WO 02/46195 bekannt.

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen, insbesondere bei niedrigen Aufwandsmengen, nicht immer zufriedenstellend.

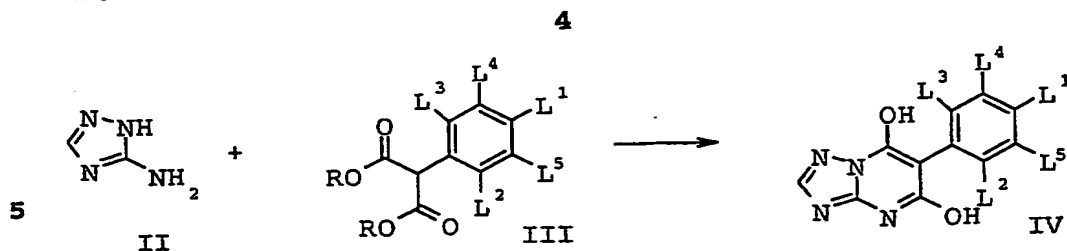
Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Desweiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften in der Substitution der 6-Phenylgruppe, die in der para-Position eine Gruppe L^1 trägt und der Substitution der 7-Amino-Gruppe.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II mit entsprechend substituierten Phenylmalonaten der Formel III, in der R für Alkyl, bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht, dargestellt.



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 80°C bis 250°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C, ohne Solvens oder in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. EP-A 770 615] oder in Gegenwart von Essigsäure unter den aus Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993) bekannten Bedingungen.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine wie Tri-isopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin.

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

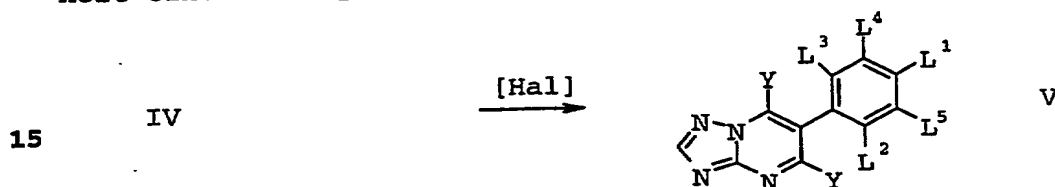
Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, die Base und das Malonat III in einem Überschuß bezogen auf das Triazol einzusetzen.

Phenylmalonate der Formel III werden vorteilhaft aus der Reaktion entsprechend substituierter Brombenzole mit Dialkylmalonaten unter Cu(I)-Katalyse erhalten [vgl. Chemistry Letters, S. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

5

Die Dihydroxytriazolopyrimidine der Formel IV werden unter den aus WO-A 94/20501 bekannten Bedingungen in die Dihalogenpyrimidine der Formel V überführt. Als Halogenierungsmittel [Hal] wird vorteilhaft ein Chlorierungsmittel oder ein Bromierungsmittel,

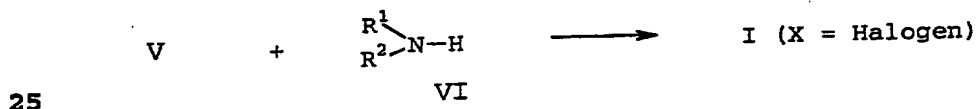
10 wie Phosphoroxobromid oder Phosphoroxochlorid, ggf. in Anwesen-
heit eines Lösungsmittels, eingesetzt.



Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

20

Dihalogenpyrimidine der Formel V werden mit Aminen der Formel VI,



in der R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, zu Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen steht, weiter umgesetzt.

30 Diese Umsetzung wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

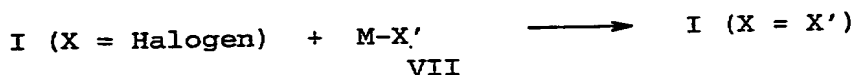
Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base

40 dienen.

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, können vorteilhaft aus der Umsetzung von Verbindungen I, in der X Halogen, bevorzugt Chlor bedeutet, erhalten werden.

45 mit Verbindungen M-X' (Formel VII) erhalten werden. Verbindungen VII stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxyolat oder ein Halogenalkoxyolat

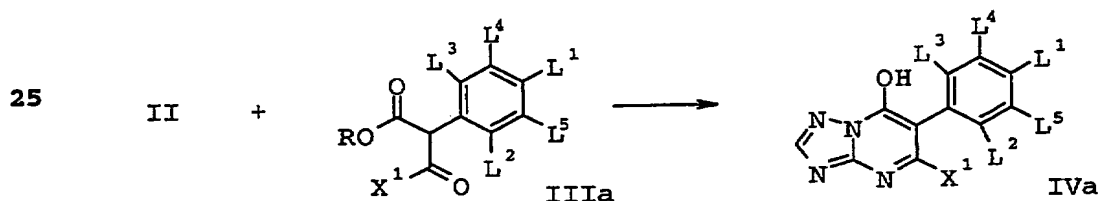
dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel VII hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

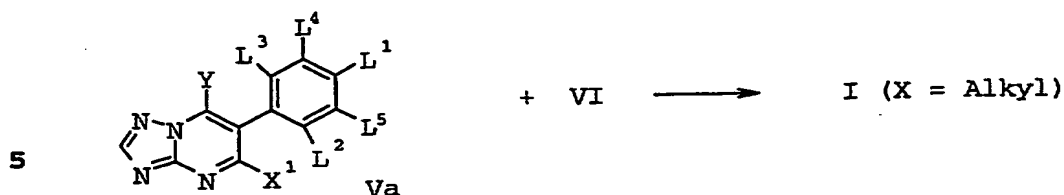
Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:



Ausgehend von den Ketoestern IIIa werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine IVa erhalten. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IIIa mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IIIa erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln [Hal] zu den 7-Halogenotriazaolopyrimidinen der Formel Va umgesetzt. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxibromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

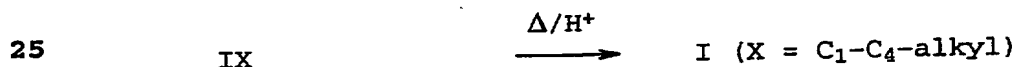
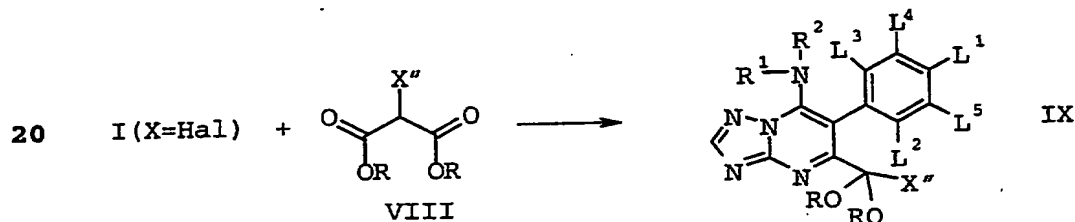


Die Umsetzung von Va mit Aminen VI erfolgt unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen.

10

Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus Verbindungen I, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt werden. In Formel VIII bedeuten X'' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl

15 und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].



Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974);
 30 Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

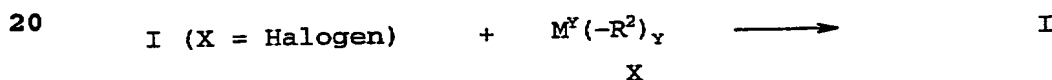
Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen
 35 Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

40 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure,
 45 Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe

wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel X erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



In Formel X steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

30 Sofern R¹ und R² halogenfreie Gruppen darstellen, sind optisch aktive Amine der Formel VI in der (R)-Konfiguration bevorzugt.

35 Sofern R¹ oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen beinhalten ist für optisch aktive Amine der Formel VI die (S)-Konfiguration bevorzugt.

Amine der Formel VI sind entweder kommerziell erhältlich oder, sofern sie ein Chiralitätszentrum aufweisen, über Racematspaltung gemäß WO 02/38565 zugänglich. Besonders vorteilhaft läßt sich 40 beispielsweise (R)-3,3-Dimethyl-but-2-amin (R-DMBA) auf diesem Weg herstellen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen, in denen L¹ S(=O)_nA¹ mit 45 n = 1 oder 2 bedeutet, erfolgt die Oxidation der Thioverbindungen

mit $n = 0$ auf der Stufe der Formel I [Lit.: WO 94/14761; Synth. Commun. Bd.16, S.233 (1986)].

Verbindungen der Formeln I, III und IV, in denen L^1 für $S(=O)_nA^1$ mit $n = 2$ und A^1 Alkyl, insbesondere Methyl steht, können auch als Zwischenprodukte zur Herstellung weiterer 6-Phenyltriazolopyrimidine verwendet werden. Diese Zwischenprodukte sind zur Herstellung solcher Triazolopyrimidine vorteilhaft zu verwenden, in denen die 6-Phenylgruppe in para-Stellung eine als Nucleophil einführbare Gruppe, wie beispielsweise Cyano, Nitro, Hydroxy, Alkoxy, Halogenalkoxy oder über Stickstoff gebundene Gruppen, wie Alkylamino, Dialkylamino oder einen über N gebundenen Heterocyclus, aufweisen [Lit.: Tetrahedron Lett. S.759 (1967); ebenda S.1763 (2000); J. Org. Chem. S. 4705 (1979)]. Besonders vorteilhaft findet der Austausch der SO_2 -Alkylgruppe gegen den einzuführenden Substituenten auf der Stufe der Formel I statt.

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 für $C(=O)A^2$ mit $A^2 =$ Wasserstoff oder Alkyl steht, werden vorteilhaft aus den entsprechenden Verbindungen, in denen L^1 für CN steht, hergestellt. Besonders bevorzugt erfolgt diese Umsetzung auf der Stufe der Formel I.

Die Herstellung von Verbindungen, in denen L^1 CHO bedeutet, erfolgt bevorzugt aus den entsprechenden Cyaniden durch Reduktion unter bekannten Bedingungen [vgl. Collect. Czech. Chem. Commun., S.729 (2000); J. Org. Chem., S.5298 (2000); Heterocycles, S.1173 (1987); Chem. Pharm. Bull., S.1440 (1991)]. Verbindungen, in denen L^1 $C(O)Alkyl$ bedeutet, werden vorteilhaft aus den entsprechenden Cyaniden durch Umsetzung mit Grignard- oder Alkyllithium-Verbindungen unter bekannten Bedingungen erhalten [vgl. J. Org. Chem., S.4844 (1994); Synthetic Commun., S.4067 (1998); Tetrahedron Lett., S.6505 (1988)]

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 5 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

- 15 Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- 20 **Alkyl:** gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

- Halogenalkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

- Alkenyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl,

11

- 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 5 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 10 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 15 nyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 20 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

- 25 **Halogenalkenyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere 30 Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

- Alkinyl:** geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 35 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 40 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-45 1-methyl-2-propinyl;

Halogenalkinyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B.
 10 C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

Alkoxy-carbonyl: eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

20 **fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:**

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranlyl, 3-Tetrahydrofuranlyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl, 2,4-Dihydrofuran-2-yl, 2,4-Dihydrofuran-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isoxazolin-3-yl, 3-Isoxazolin-3-yl, 4-Isoxazolin-3-yl, 2-Isoxazolin-4-yl, 3-Isoxazolin-4-yl, 4-Isoxazolin-4-yl, 2-Isoxazolin-5-yl, 3-Isoxazolin-5-yl, 4-Isoxazolin-5-yl, 2-Isouthiazolin-3-yl, 3-Isouthiazolin-3-yl, 4-Isouthiazolin-3-yl, 2-Isouthiazolin-4-yl, 3-Isouthiazolin-4-yl, 4-Isouthiazolin-4-yl, 2-Isouthiazolin-5-yl, 3-Isouthiazolin-5-yl, 4-Isouthiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-

13

- zol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;
- **5-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- **6-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O.

- 5 In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Razemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

- 10 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L¹, L², L³, L⁴, L⁵, R¹, R² und X der Formel I.

- 15 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht.

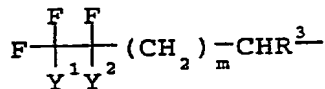
20

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₂-C₁₀-Alkynyl steht.

- 25 Gleichmaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder aromatischen Heterocyclus steht.

Verbindungen I sind besonders bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe B steht

30



B

worin

35

- Y¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,
Y² Wasserstoff oder Fluor, oder
Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;
m is 0 oder 1; und

- 40 R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

45

15

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

Sofern R¹ und/oder R² halogenfreie Gruppen mit Chiralitätszentrum darstellen, sind die (R)-Isomere bevorzugt. Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind die (S)-Isomere bevorzugt.

Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylkette verbunden sein können.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der ggf. eine Doppelbindung aufweisen kann und wie voranstehend beschrieben substituiert sein kann.

Insbesondere werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin-, Morpholin- oder Thiomorpholinring, insbesondere Piperidinyrings bilden, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 4-Methyl substituiert ist.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 2-Methyl substituiert ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der mindestens eine Gruppe L² und/oder L³ nicht Wasserstoff bedeutet.

Daneben sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in der L¹ S(=O)_nA¹, L² Halogen, L³ und L⁴ Wasserstoff oder Halogen und L⁵ Wasserstoff bedeuten. Sie werden als Verbindungen I.1 bezeichnet.

16

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I.1, in denen A¹ Wasserstoff oder, insbesondere, Methyl bedeuten.

Insbesondere bevorzugt werden Verbindungen I.1, in denen n=0 ist.

5

Bevorzugt werden Verbindungen I.1, in denen sowohl L² als auch L³ Halogen, insbesondere Fluor, bedeuten. Bevorzugt sind ferner die Verbindungen I.1, in denen L² Fluor und L³ Chlor oder L² und L³ beide Chlor bedeuten. L⁴ bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

10

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Verbindungen der Formel I sind solche, in der L¹ Cyano oder C(=O)A² bedeuten. Sie werden als Verbindungen I.2 bezeichnet.

15 Außerdem werden Verbindungen I.2 besonders bevorzugt, in denen L¹ C₁-C₆-Alkoxycarbonyl bedeutet.

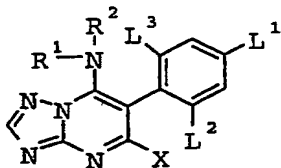
Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I.2, in denen L² Halogen und L³ Halogen oder Wasserstoff, insbesondere Halogen,

20

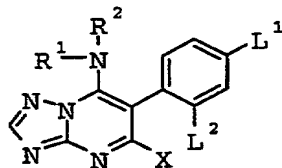
bedeuten. Daneben werden Verbindungen I.2 besonders bevorzugt, in denen L⁴ Wasserstoff und L⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

25 Insbesondere werden Verbindungen der Formeln IA und IB bevorzugt, in denen die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung besitzen:

30



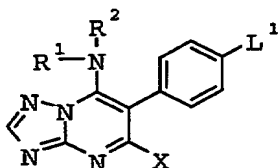
IA



IB

35 Weiterhin bevorzugt werden Verbindungen IC:

40



IC

Daneben werden auch Verbindungen I.2 bevorzugt, in denen L¹ C(=O)OCH₃, L² Fluor, L³ und L⁵ Wasserstoff und L⁴ Methyl bedeuten.

45

Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Chlor bedeutet.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

10

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylthio, L² und L³ Fluor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A

15 entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylsulfinyl, L² und L³ Fluor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination

20 von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylsulfonyl,

25 L² und L³ Fluor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

30 Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylthio, L² Fluor, L³ Chlor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 5

Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylsulfinyl, L² Fluor, L³ Chlor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylsulfonyl, L² Fluor, L³ Chlor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle

45 A entspricht

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylthio, L² und L³ Chlor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A

5 entspricht

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylsulfinyl, L² und L³ Chlor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination

10 von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

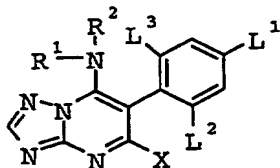
Verbindungen der Formel I.1, in denen X Chlor, L¹ Methylsulfonyl,

15 L² und L³ Chlor und L⁴ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

20 Verbindungen der Formel IA, in denen X für Chlor, L¹ für C(=O)OCH₃ und L² und L³ Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25



IA

30 Tabelle 11

Verbindungen der Formel IA, in denen X für Chlor, L¹ für Cyano und L² und L³ Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 12

Verbindungen der Formel IA, in denen X für Chlor, L¹ für CHO und L² und L³ Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 13

Verbindungen der Formel IA, in denen X für Chlor, L¹ für C(=O)CH₃ und L² und L³ Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45 Tabelle 14

Verbindungen der Formel IA, in denen X für Chlor, L¹ für C(=O)NHCH₃ und L² und L³ stehen und die Kombination von R¹ und R²

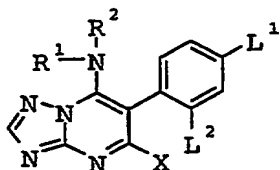
19

für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

Verbindungen der Formel IB, in denen X für Chlor, L¹ für C(=O)OCH₃ und L² für Fluor steht und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10



IB

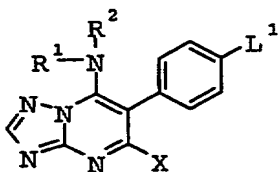
Tabelle 16

15 Verbindungen der Formel IB, in denen X für Chlor, L¹ für C(=O)OCH₃ und L² für Chlor steht und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 17

20 Verbindungen der Formel IC, in denen X für Chlor und L¹ für C(=O)OCH₃ steht und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25



IC

30 Tabelle 18

Verbindungen der Formel IC, in denen X für Chlor und L¹ für Cyano steht und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor und L¹ für C(=O)OCH₃, L², L³, L⁴ und L⁵ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle A

45

No.	R ¹	R ²
A-1	CH ₂ CH ₃	H
A-2	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-3	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-4	CH ₂ CF ₃	H

No.	R ¹	R ²
A-5	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-6	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
5 A-7	CH ₂ CCl ₃	H
A-8	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-9	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-10	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
10 A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-14	CH(CH ₃) ₂	H
A-15	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
15 A-16	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-17	(±) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	H
A-18	(±) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-19	(±) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
20 A-20	(S) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	H
A-21	(S) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-22	(S) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-23	(R) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	H
25 A-24	(R) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-25	(R) CH(CH ₃) - CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-26	(±) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	H
A-27	(±) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-28	(±) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
30 A-29	(S) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	H
A-30	(S) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-31	(S) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-32	(R) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	H
35 A-33	(R) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-34	(R) CH(CH ₃) - CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-35	(±) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	H
A-36	(±) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	CH ₃
40 A-37	(±) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-38	(S) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	H
A-39	(S) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-40	(S) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
45 A-41	(R) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	H
A-42	(R) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-43	(R) CH(CH ₃) - C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃

No.	R ¹	R ²
A-44	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-45	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
5 A-46	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-47	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-48	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-49	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
10 A-50	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-51	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-52	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-53	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-54	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
15 A-55	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-56	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-57	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-58	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
20 A-59	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-60	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-61	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-62	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
25 A-63	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-64	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-65	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-66	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-67	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
30 A-68	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-69	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-70	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-71	CH ₂ CH=CH ₂	H
35 A-72	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-73	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-74	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-75	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
40 A-76	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-77	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-78	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-79	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
45 A-80	Cyclopentyl	H
A-81	Cyclopentyl	CH ₃
A-82	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃

No.	R ¹	R ²
A-83	Cyclohexyl	H
A-84	Cyclohexyl	CH ₃
A-85	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-86	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-87	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-88	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-89	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-90	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-91	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-92	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-93	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-94	-(CH ₂) ₅ -	
A-95	-(CH ₂) ₄ -	
A-96	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-97	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-98	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
- *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,

23

- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- 5 • *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria nodorum* an Weizen,
- 10 • *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schad-
15 pilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder
20 die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

25 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je
30 nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen
von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm
35 Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich
die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes
und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im
40 Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen über-
führt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube,
45 Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine

feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B.

Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder ge-
5 meinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe
10 hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammonium-
15 nitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95
20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

25

I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

30

II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kiesel-säuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kiesel-säuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit
35 guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).

40

III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlage-
rungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl be-
steht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

45

- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen, (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem

Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten
5 oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden.
- 10 Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
- 15 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.
- 20 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.
- 25 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.
- 30 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen
- 35 I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.
- Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:
- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide,

45 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Am-

- moniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-
bis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
 - 5 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
 - heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimido-phosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamo-yl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonyl-15 amino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazol-yl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
 - N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylothiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 25 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methylfuran-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin 35 bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 40 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, 45 (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydro-

- xy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-to-
 - 5 lyl]acetat, Methyl-E-2-(2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-
 - oxy]-phenyl)-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-
 - phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dime-
 - thylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-(2-[2-trifluorme-
 - thylpyridyl-6-]oxymethyl)-phenyl)-3-methoxyacrylat, (E,E)-Metho-
 - 10 ximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminooxyme-
 - thyl]-phenyl}-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-{[1-(4-chlor-
 - phenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl}phenyl)-N-methoxy-carbammat,
 - Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin,
 - N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Me-
 - 15 thyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
 - Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyr-
 - rol-3-carbonitril,
 - Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphe-
 - nyl)-acrylsäuremorpholid, 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxy-
 - 20 phenyl)-acrylsäuremorpholid,
 - sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
 - 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-me-
 - thyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohe-
 - xyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Me-
 - 25 thyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 - DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-
 - ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyro-
 - lacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alanin-
 - methylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-di-
 - 30 oxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxyme-
 - thyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopro-
 - pylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclo-
 - propan-1,2-dicarbonensäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbo-
 - nyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pen-
 - 35 tyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-
 - methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluorme-
 - thyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
 - 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol,
 - 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid,
 - 40 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methyl-
 - benzamid.

Synthesebeispiele

- 45 Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vor-
- schriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangs-
- verbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die

so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von 4-cyanophenylmalonsäurediethylester

- 5 Eine Suspension von Natriumhydrid (0,51 mol) in 140 ml 1,4-Dioxan wurde bei etwa 60°C während 2 Std. mit Malonsäurediethylester (0,49 mol) versetzt. Nach weiteren 10 min Rühren wurden 0,05 mol CuBr zugesetzt. Nach 15 min wurden 0,25 mol 4-Cyanobrombenzol in
10 10 ml Dioxan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde etwa 14 Std. bei 100 °C gehalten, dann bei etwa 15°C langsam mit 35 ml 12N Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit Diethylether extrahiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase getrocknet, dann vom Lösungsmittel befreit. Es
15 blieben 32 g der Titelverbindung zurück.

Beispiel 2: Herstellung von

5,7-Dihydroxy-6-(4-cyanophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-pyrimidin

- 20 Eine Mischung von 14 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 0,17 mol des Esters aus Beispiel 1 und 50 ml Tributylamin (50 ml) wurde etwa sechs Std. bei 180°C gerührt. Bei etwa 70° wurde eine Lösung von 21 g NaOH in 200 ml Wasser zugegeben und die Mischung weiter 30 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige
25 Phase mit Diethylether extrahiert. Aus der wässrigen Phase fiel nach Ansäuern mit konz. Salzsäure das Produkt aus. Durch Filtration wurden 28 g der Titelverbindung erhalten.

Beispiel 3: Herstellung von

- 30 5,7-Dichlor-6-(4-cyanophenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-pyrimidin

- Eine Mischung von 25 g des Triazolopyrimidins aus Beispiel 2 und 50 ml POCl₃ wurde für acht Std. refluxiert, dabei destillierte etwas POCl₃ ab. Der Rückstand wurde in eine CH₂Cl₂-Wasser-Mischung
35 gegeben, die organische Phase abgetrennt, gewaschen und getrocknet, dann vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 23 g der Titelverbindung erhalten.

Beispiel 4: Herstellung von 5-Chlor-6-(4-cyanophenyl)-7-isopropylamino-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [I-1]

- 40 Eine Lösung von 1,5 mmol des Produkts aus Bsp. 3 in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 mmol Isopropylamin, 1,5 mmol Triethylamin in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde etwa 16 Std. bei 20 bis 25°C gerührt, dann mit verd. Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach

31

Chromatographie an Kieselgel wurden 330 mg der Titelverbindung vom Fp. 190°C erhalten.

Beispiel 5: Herstellung von 5,7-Dihydroxy-6-(2,6-difluor-4-thio-5 methylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 3-amino-1,2,4-triazol (14 g), Diethyl-(2,6-difluor-4-thiomethylphenyl)-malonat (0,17 mol) und Tributylamin (50 ml) wurde für etwa sechs Std. auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen
10 der Reaktionsmischung auf 70°C wurde die Lösung von 21g NaOH in 200 ml Wasser zugesetzt und weiter 30 min gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase und extrahieren der wässrigen Phase mit Diethylether wurde aus der wässrigen Phase die Titelverbindung durch Ansäuern mit konz. HCl-Lösung ausgefällt. Es wurden 37 g
15 isoliert.

Beispiel 6: Herstellung von 5,7-Dichlor-6-(2,6-difluor-4-thiomethylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

20 Eine Mischung von 5,7-Dihydroxy-6-(2,6-difluor-4-thiomethylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (30 g, Bsp. 5) und 50 ml POCl₃ wurde für etwa acht Std. refluxiert; dabei destillierte etwas POCl₃ ab. Der Rückstand wurde in ein CH₂Cl₂-Wasser-Gemisch gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und vom
25 Lösungsmittel befreit. Es blieben 21 g der Titelverbindung vom Fp. 138°C zurück.

Beispiel 7: Herstellung von 5-Chlor-6-(2,6-difluor-4-thiomethylphenyl)-7-(1,1,1-trifluorprop-2-yl)amino-[1,2,4]-triazolo-
30 [1,5-a]pyrimidin [I-6]

Eine Lösung von 6 mmol 5,7-Dichlor-6-(2,6-difluor-4-thiomethylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (Bsp. 6) in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit einer Lösung von 6 mmol
35 1,1,1-Trifluor-2-aminopropan und 6 mmol Triethylamin in 40 ml Dichlormethan versetzt. Die Lösung wurde etwa 16 Std. bei 20-25°C gerührt, dann mit verd. HCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurden nach Chromatographie an Kieselgel 1,2 g
40 der Titelverbindung vom Fp. 174°C erhalten.

Beispiel 8: Herstellung von 5-Chlor-6-(2,6-difluor-4-methylsulfonylphenyl)-7-(1,1,1-trifluorprop-2-yl)amino-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (8a) und 5-Chlor-6-(2,6-difluor-4-methylsulfinylphenyl)-7-(1,1,1-trifluorprop-2-yl)amino-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (8b)

Eine Lösung von 3 mmol 5-Chlor-6-(2,6-difluor-4-thiomethylphenyl)-7-(1,1,1-trifluorprop-2-yl)amino-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (Bsp. 7) in 20 ml Dichlormethan wurde mit 0,13 g Ammoniummolybdat und 0,22 ml 98%iger Ameisensäure versetzt. 9 mmol H₂O₂ wurden zugesetzt, dann wurde die Reaktionsmischung für 24 Std. bei 20-25°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegeben, die organische Phase abgetrennt und mit 10%iger NaHSO₃-Lösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel wurden 0,28 g des Sulfons (8a) vom Fp. 211°C und 0,39 g des Sulfoxids (8b) vom Fp. 264°C erhalten.

Beispiel 9: Herstellung von 5-Cyano-6-(2,6-difluor-4-cyanophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 0,1 mol 5-Chlor-6-(2,6-difluor-4-cyanophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (Nr. I-5) und 0,25 mol Tetraethylammoniumcyanid in 750 ml Dimethylformamid (DMF) wurde 16 Std. bei 20 - 25°C gerührt. Nach Versetzen mit Wasser und Methyl-tert. Butylether (MTBE) wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 6,33 g der Titelverbindung.

¹H-NMR: 8,55 (s); 7,45 (d); 3,80 (d); 2,95 (t); 1,70 (m); 1,65 (m); 1,40 (m); 0,98 (d).

Beispiel 10: Herstellung von 5-Methoxy-6-(2,6-difluor-4-cyanophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Eine Lösung von 65 mmol der Verbindung I-5 in 400 ml wasserfr. Methanol wurde nach Versetzen mit 71,5 mmol einer 30 %igen Natriummethanolat-Lösung bei 20 - 25°C etwa 16 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Methanol wurde abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, dann mit Wasser gewaschen und nach Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 3,68 g der Titelverbindung.

¹H-NMR: 8,75 (s); 7,35 (d); 3,95 (s); 3,65 (d); 2,70 (t); 1,65 (m); 1,55 (m); 1,45 (m); 0,95 (d).

Beispiel 11: Herstellung von 5-Methyl-6-(2,6-difluor-4-cyanophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 20 ml Diethylmalonat und 0,27 g (5,65 mmol) NaH
5 (50%ige Dispersion in Mineralöl) in 50 ml Acetonitril wurde bei
20 - 25°C etwa 2 Std. gerührt. Zu dieser Mischung wurden 4,71 mmol
der Verbindung I-5 gegeben, dann wurde auf etwa 60°C aufgeheizt
und bei dieser Temperatur 20 Std. gerührt. Nach Zusatz von 50 ml
wässr. NH₄Cl-Lösung wurde mit verd. HCl angesäuert. Nach Extrak-
10 tion mit MTBE wurden die vereinigten organischen Phasen getrock-
net und eingedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an
Kieselgel gereinigt. Das Reinprodukt wurde in konz. HCl aufgenom-
men und 24 Std. bei 80°C gehalten. Nach Abkühlen der Reakti-
onsmischung wurde durch Zusatz von wässr. NaOH-Lösung ein pH-Wert
15 von 5 eingestellt, dann mit MTBE extrahiert. Die vereinigten or-
ganischen Phasen wurden nach Trocknen vom Lösungsmittel befreit.
Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel
0,78 g der Titelverbindung.

20 ¹H-NMR: 8,75 (s); 7,35 (d); 3,65 (d); 2,70 (t); 2,43 (s);
1,65 (m); 1,55 (m); 1,45 (m); 0,95 (d).

Beispiel 12: Herstellung von 5-Chlor-6-(2,6-difluor-4-carboxalde-
hydphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]py-
25 rimidin

Eine Lösung von 1,5 mmol der Verbindung I-5 in 20 ml Dichlormethan
wurde bei 0°C mit einer 1M Lösung von 1,65 mmol Diisobutyl-
aluminiumhydrid (DIBAL) in Dichlormethan versetzt und 2 Std. bei
30 20 - 25°C gerührt. Diese Mischung wurde mit gesätt. NH₄Cl- und 10%
HCl-Lösung versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und
mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen wurde das Lösungsmittel ent-
fernt, aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kie-
selgel 0,36 g der Titelverbindung.

35 ¹H-NMR: 10,05 (s); 8,40 (s); 7,60 (d); 3,70 (d); 2,85 (t);
1,65 (m); 1,55 (m); 1,40 (m); 0,95 (d).

Beispiel 13: Herstellung von 5-Chlor-6-(2,6-difluor-4-acetylphe-
40 nyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Eine Lösung von 1,5 mmol der Verbindung I-5 in 20 ml Tetrahydro-
furan (THF) wurde bei 20 - 25°C mit 1,65 mmol CuBr und einer 3M
Lösung von 1,65 mmol Methylmagnesiumchlorid in THF versetzt und
45 etwa 30 min gerührt. Diese Mischung wurde mit gesätt. NH₄Cl- und
10% HCl-Lösung versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt
und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen wurde das Lösungsmittel

34

entfernt, aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 0,22 g der Titelverbindung.

$^1\text{H-NMR}$: 8,40 (s); 7,65 (d); 3,70 (d); 2,80 (t); 2,70 (s);
5 1,70 (m); 1,55 (m); 1,40 (m); 0,98 (d).

10

15

20

25

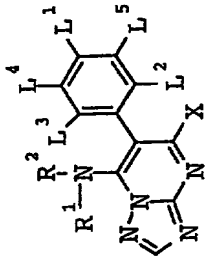
30

35

40

45

Tabelle I



Nr.	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	X	phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	CH(CH ₃) ₂	H	CN	H	H	H	H	Cl	190
I-2	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		COOCH ₃	F	F	H	H	Cl	8,7(s); 7,8(d); 3,9(s); 3,7(d); 2,8(t); 1,6(m); 1,2(m); 0,9(d)
I-3	Cyclopentyl	H	CN	H	H	H	H	Cl	207
I-4	CH(CH ₃)C(CH ₃) ₃	H	CN	H	H	H	H	Cl	130
I-5	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CN	F	F	H	H	Cl	8,4(s); 7,4(d); 3,7(d); 2,8(t); 1,7(m); 1,4(m); 0,9(d)
I-6	CH(CH ₃)-CF ₃	H	SCH ₃	F	F	H	H	Cl	174
I-7	CH(CH ₃)-CF ₃	H	SCH ₃	F	H	F	H	Cl	164
I-8	CH ₂ CF ₃	H	SCH ₃	F	H	F	H	Cl	161

Im Fall von chiralen R¹-Gruppen können aufgrund der gehinderten Rotation der Phenylgruppe zwei Diastereomeren A) und B) existieren, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden können.

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I
5 ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung
10 auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

15 Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Dürrfleckenkrankheit der Tomate, verursacht durch *Alternaria solani*

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer
20 Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von $0,17 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden
25 die Pflanzen in einer Wasserdampf gesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

30

In diesem Test zeigten die mit 63 ppm des Wirkstoffes I-2 der Tabelle I behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

35 Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Igri" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer
40 Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyrenophora* [syn. *Drechslera*] *teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen
45 zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit

aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 16 ppm des Wirkstoffes I-2 der Tabelle I behandelten Pflanzen 1 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 85 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen die Dürrefleckenkrankheit der Tomate, verursacht durch *Alternaria solani*

10

Topfpflanzen der Sorte "Pixie II" im 2-4 Blattstadium wurden mit einer wäßrigen, den Wirkstoff in der unten angegebenen Konzentration enthaltenden Suspension, die aus einer Stammlösung aus 5 % Wirkstoff, 94 % Cyclohexanon, 1 % Emulgiermittel (Tween 20™) angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Nachdem die Blätter getrocknet waren (3 bis 5 Stunden) wurden sie mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von *Alternaria solani* enthaltend $0,15 \times 10^3$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer für 36 Std. bei Temperaturen zwischen 22 und 24°C und anschließend für 2 bis 3 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 21 und 23°C bei einer relativen Feuchtigkeit von 95% aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

25 In diesem Test zeigten die mit 200 ppm der Wirkstoffe Nr. I-6, I-7 und I-8 behandelten Pflanzen nicht über 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 4 - Wirksamkeit gegen *Rhizoctonia solani* an

30 Reis

Topfpflanzen der Sorte "M-202" im 2-Blattstadium wurden mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 5 % Wirkstoff, 94 % Cyclohexanon und 1 % Emulgiermittel (Tween 20™) angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Nachdem die Blätter getrocknet waren (3 bis 5 Stunden) wurden sie inokuliert, indem 4 ml einer wäßrigen Mycelsuspension von *Rhizoctonia solani* auf die Erdoberfläche eines jeden Topfes pipettiert wurden. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer für 36 Std. bei Temperaturen zwischen 22 und 24°C und anschließend für 2 bis 3 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 21 und 23°C bei einer relativen Feuchtigkeit von 95% aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in 45 Klimakammern bei 18 - 28 °C und hoher Luftfeuchtigkeit für 4-5

Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 200 ppm der Wirkstoffe Nr. I-6, I-7 und I-8 behandelten Pflanzen nicht über 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

10

15

20

25

30

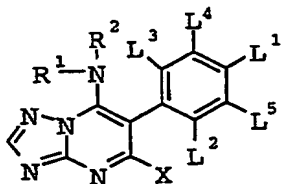
35

40

45

Patentansprüche

1. Triazolopyrimidine der Formel I



I

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L^1 Cyano, $S(=O)_n A^1$ oder $C(=O)A^2$, worin

A^1 Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_8 -Alkyl)amino;

A^2 C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy oder eine der bei A^1 genannten Gruppen;

n 0, 1 oder 2;

L^2, L^3 Wasserstoff oder Halogen;

L^4, L^5 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl;

X Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy;

R^1 C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Halogencycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_4 - C_{10} -Alkadienyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, C_2 - C_8 -Halogenalkynyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

R^2 Wasserstoff oder eine der bei R^1 genannten Gruppen,

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen

kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

wobei R¹ und/oder R² durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl-

41

oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

5 A¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylamino
 oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino; und

 n 0, 1 oder 2.

10 2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der

 L¹ S(=O)_nA¹;

 L² Halogen;

15 L³, L⁴ Wasserstoff oder Halogen; und

 L⁵ Wasserstoff bedeuten.

20 3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der

 L¹ Cyano oder C(=O)A² bedeuten.

25 4. Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 3, in der X
 Halogen bedeutet.

5. Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 4, in der R¹
 und R² folgende Bedeutung haben:

30 R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl,
 C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogen-
 alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl; und

 R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; oder

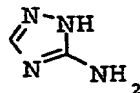
35 R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an
 das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen
 gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der einen
 oder zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Al-
 kyl und C₁-C₆-Halogenalkyl tragen kann.

40

45

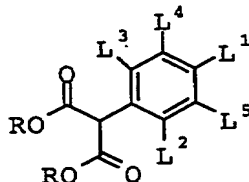
42

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in der X für Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II



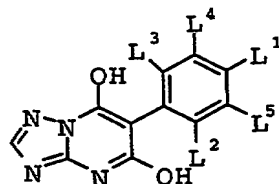
II

mit Phenylmalonaten der Formel III,



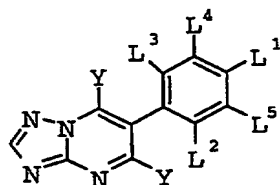
III

zu Dihydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV



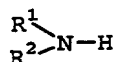
IV

und Halogenierung zu den Dihalogenverbindungen der Formel V,



V

- in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI,



VI

in der R¹ und R² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, zu 5-Halogen-7-aminotriazolopyrimidinen der Formel I, in der X für Halogen steht, und, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, Umsetzung mit Verbindungen der Formel VII,



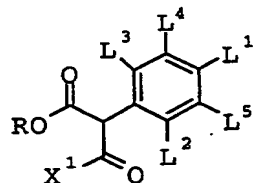
VII

die, je nach Bedeutung der einzuführenden Gruppe X', ein anorganisches Cyanid, Alkoxylat oder Halogenalkoxylat darstellt und in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Alkali- metall- oder Erdalkalimetallkation steht.

5

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für C₁-C₄-Alkyl steht, durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II gemäß Anspruch 6 mit Dicarboxylverbindungen der Formel IIIa,

10

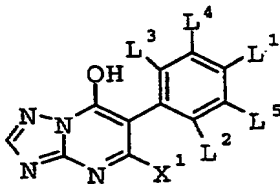


IIIa

15

in der R und X¹ für C₁-C₄-Alkyl stehen zu Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IVa

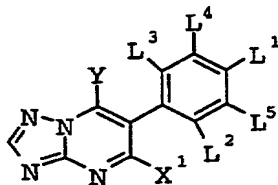
20



IVa

und Halogenierung zu Verbindungen der Formel V,

25



Va

30

in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI gemäß Anspruch 6 zu Triazolopyrimidinen der Formel I, in der X für C₁-C₄-Alkyl steht.

8. Verbindungen der Formeln III, IIIa, IV, IVa, V und Va gemäß Ansprüchen 6 und 7.

9. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

40

10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07D487/04 A01N43/90 C07C255/57 C07C323/62
 //(C07D487/04, 249:00, 239:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 02563 A (AMERICAN HOME PROD) 10 January 2002 (2002-01-10) examples 80-83, 230, 246	1
X	WO 99 41255 A (AMERICAN CYANAMID CO) 19 August 1999 (1999-08-19) claims 1, 8	1, 9
P, X	WO 03 008417 A (BASF) 30 January 2003 (2003-01-30) Beispiele I-90, I-91, I-92 claims 1, 9	1, 9
P, X	WO 02 50077 A (BAYER) 27 June 2002 (2002-06-27) claims 1, 4	1, 9
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2003

Date of mailing of the international search report

11/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alfaro Faus, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02847

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BEARE, NEIL A. ET AL: "Palladium-Catalyzed Arylation of Malonates and Cyano Esters Using Sterically Hindered Trialkyl- and Ferrocenyldialkylphosphine Ligands" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (2002), 67(2), 541-555 , XP002245228 Seite 549, Spalte 2, Tabelle 1, Verbindung 6	8
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; IKENO, IKUYO: "Method for preparation of phenylacetic acid and benzonitrile derivatives" retrieved from STN Database accession no. 134:4767 XP002245232 RN = 308349-63-5 & JP 2000 327629 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD., JAPAN) 28 November 2000 (2000-11-28)	8
X	WO 99 40072 A (BOEHRINGER INGELHEIM PHARMA) 12 August 1999 (1999-08-12) example 182A	8
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DELL'ERBA, CARLO ET AL: "SRN1 arylation of active methylene compounds by arylazo sulfides in DMSO" retrieved from STN Database accession no. 128:101877 XP002245233 RNs 86369-43-9; 201404-26-4 & GAZZETTA CHIMICA ITALIANA (1997), 127(7), 361-366 ,	8
X	TONA, MERCE ET AL: "A study on the mechanism and scope of the radical-mediated oxidation of arylacetoacetates" TETRAHEDRON (1995), 51(36), 10041-52 , XP002245229 Verbindungen 1a, 10p	8

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02847

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TONA, MERCE ET AL: "A comparative study on the photo-induced arylation of beta.-dicarbonyl compounds by arylazo sulfides and its use in the synthesis of methyl labeled 2-arylpropionic acids" TETRAHEDRON (1994), 50(27), 8117-26 , XP002245230 Verbindung 14	8
X	EP 0 510 526 A (HOFFMANN LA ROCHE) 28 October 1992 (1992-10-28) page 19, line 57 - line 58	8
X	EP 0 410 244 A (BAYER AG) 30 January 1991 (1991-01-30) page 25; example 25	8
X	EP 0 418 175 A (RHONE POULENC AGRICULTURE) 20 March 1991 (1991-03-20) page 26, line 3 - line 4	8
X	EP 0 394 644 A (BAYER AG) 31 October 1990 (1990-10-31) example 22	8
X	GB 2 217 710 A (TOYAMA CHEMICAL CO LTD) 1 November 1989 (1989-11-01) Seite 23 (XI); Seite 30, Beispiel 1	8
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NARITA, HIROKAZU ET AL: "Preparation of quinolonecarboxylic acids and analogs as antibacterials" retrieved from STN Database accession no. 113:132028 XP002245234 RN 123161-36-5 & JP 02 085255 A (TOYAMA CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 26 March 1990 (1990-03-26)	8
X	MOMOSE, TSUTOMU ET AL: "Organic analysis. XI. Infrared spectra of phenylsulfonyl derivatives. 1. The SO ₂ stretching frequencies" CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN (1958), 6, 415-21 , XP008018734 Tabelle I, XVI; Tabelle II, XXIII	8
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02847

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; VLASOV, V. M. ET AL: "Mesomeric carbanions of polyfluoroarylmethanes. Fluorine-19 NMR spectra and the scale of relative stability" retrieved from STN Database accession no. 88:6108 XP002245235 RN 55810-46-3 & IZVESTIYA SIBIRSKOGO OTDELENIYA AKADEMII NAUK SSSR, SERIYA KHIMICHESKIKH NAUK (1977), (5), 127-36 ,</p>	8
X	<p>HENNESSY ET AL.: "A general and mild copper-catalyzed arylation of diethyl malonate" ORGANIC LETTERS., vol. 4, no. 2, 2002, pages 269-272, XP002245231 ACS, WASHINGTON, DC., US ISSN: 1523-7060 Tabelle 1, Verbindung 11</p>	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02847

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0202563	A	10-01-2002	AU 7306201 A BR 0112038 A EP 1307200 A2 NO 20026195 A WO 0202563 A2 US 2002068744 A1	14-01-2002 01-04-2003 07-05-2003 27-02-2003 10-01-2002 06-06-2002
WO 9941255	A	19-08-1999	US 6020338 A AU 750489 B2 AU 2595299 A BR 9907863 A CA 2320304 A1 CN 1292790 T CZ 20002933 A3 EP 1054888 A1 HU 0100885 A2 JP 2002503664 T NZ 506247 A PL 342576 A1 WO 9941255 A1	01-02-2000 18-07-2002 30-08-1999 24-10-2000 19-08-1999 25-04-2001 17-04-2002 29-11-2000 28-06-2001 05-02-2002 28-03-2003 18-06-2001 19-08-1999
WO 03008417	A	30-01-2003	WO 03008417 A1	30-01-2003
WO 0250077	A	27-06-2002	DE 10063115 A1 AU 3167602 A WO 0250077 A2	27-06-2002 01-07-2002 27-06-2002
JP 2000327629	A	28-11-2000	NONE	
WO 9940072	A	12-08-1999	DE 19804085 A1 DE 19834325 A1 AU 2720199 A CA 2319494 A1 WO 9940072 A1 EP 1060166 A1 JP 2002502844 T US 6114532 A	05-08-1999 17-02-2000 23-08-1999 12-08-1999 12-08-1999 20-12-2000 29-01-2002 05-09-2000
EP 0510526	A	28-10-1992	AT 145898 T AU 652238 B2 AU 1497692 A CA 2067288 A1 DE 59207601 D1 DK 510526 T3 EP 0510526 A1 ES 2096673 T3 FI 921850 A GR 3022571 T3 HR 931531 A1 HU 61289 A2 IE 921341 A1 IL 101650 A JP 5155864 A JP 6070021 B KR 238366 B1 NO 921609 A NZ 242396 A US 5270313 A	15-12-1996 18-08-1994 29-10-1992 26-10-1992 16-01-1997 26-05-1997 28-10-1992 16-03-1997 26-10-1992 31-05-1997 31-10-1997 28-12-1992 04-11-1992 16-10-1996 22-06-1993 07-09-1994 01-02-2000 26-10-1992 22-12-1994 14-12-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02847

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0510526	A		MX 9201912 A1 RU 2083567 C1 ZA 9202832 A	01-11-1992 10-07-1997 27-01-1993
EP 0410244	A	30-01-1991	CA 2021996 A1 DD 299173 A5 EP 0410244 A1 JP 3118320 A	28-01-1991 02-04-1992 30-01-1991 20-05-1991
EP 0418175	A	20-03-1991	AT 140453 T AU 635316 B2 AU 6231390 A BA 97208 A BG 60562 B1 BR 9004698 A CA 2024956 A1 CN 1050188 A ,B CN 1141294 A ,B CZ 9004390 A3 CZ 285582 B6 DE 69027823 D1 DE 69027823 T2 DK 418175 T3 EG 19315 A EP 0418175 A2 ES 2089003 T3 FI 104172 B1 GR 3020573 T3 HU 56082 A2 IE 902892 A1 IL 95587 A IL 110703 A JP 3100054 B2 JP 3118374 A KR 161979 B1 NZ 235251 A OA 9311 A PT 95281 A ,B SK 439090 A3 RU 2060663 C1 TR 25897 A US 5859283 A US 5650533 A US 5656573 A US 5747424 A ZA 9007217 A	15-08-1996 18-03-1993 14-03-1991 14-09-2001 28-08-1995 10-09-1991 12-03-1991 27-03-1991 29-01-1997 12-05-1999 15-09-1999 22-08-1996 09-01-1997 05-08-1996 29-02-1996 20-03-1991 01-10-1996 30-11-1999 31-10-1996 29-07-1991 27-03-1991 27-11-1995 27-12-1998 16-10-2000 20-05-1991 01-12-1998 26-05-1993 15-09-1992 22-05-1991 14-08-2000 27-05-1996 01-11-1993 12-01-1999 22-07-1997 12-08-1997 05-05-1998 31-07-1991
EP 0394644	A	31-10-1990	DE 3909213 A1 DE 59007368 D1 EP 0394644 A2 JP 2279641 A JP 2744669 B2	11-10-1990 10-11-1994 31-10-1990 15-11-1990 28-04-1998
GB 2217710	A	01-11-1989	JP 1883184 C JP 2028178 A JP 5088714 B AT 95989 A ,B AU 601324 B2	10-11-1994 30-01-1990 24-12-1993 15-04-1994 06-09-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02847

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2217710	A		AU 3266189 A	26-10-1989
			BE 1003252 A4	11-02-1992
			CA 1340493 C	13-04-1999
			CH 680793 A5	13-11-1992
			DE 3913245 A1	02-11-1989
			DK 192589 A	24-10-1989
			ES 2016012 A6	01-10-1990
			FI 891910 A ,B,	24-10-1989
			FR 2630441 A1	27-10-1989
			HU 205759 B	29-06-1992
			HU 9500674 A3	28-12-1995
			IL 89931 A	10-06-1993
			IT 1231760 B	21-12-1991
			KR 9105833 B1	05-08-1991
			NL 8901007 A ,B,	16-11-1989
			NO 891650 A ,B,	24-10-1989
			NZ 228847 A	26-04-1990
			SE 504625 C2	17-03-1997
			SE 8901464 A	24-10-1989
			US 4990508 A	05-02-1991
			HU 51621 A2	28-05-1990
			JP 2026296 C	26-02-1996
			JP 5043464 A	23-02-1993
			JP 7005466 B	25-01-1995
			ZA 8902906 A	27-12-1989
JP 2085255	A	26-03-1990	JP 2704428 B2	26-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02847

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D487/04 A01N43/90 C07C255/57 C07C323/62
/(C07D487/04,249:00,239:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D A01N C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 02563 A (AMERICAN HOME PROD) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Beispiele 80-83,230,246	1
X	WO 99 41255 A (AMERICAN CYANAMID CO) 19. August 1999 (1999-08-19) Ansprüche 1,8	1,9
P,X	WO 03 008417 A (BASF) 30. Januar 2003 (2003-01-30) Beispiele I-90,I-91,I-92 Ansprüche 1,9	1,9
P,X	WO 02 50077 A (BAYER) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Ansprüche 1,4	1,9

—/—

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alfaro Faus, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02847

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BEARE, NEIL A. ET AL: "Palladium-Catalyzed Arylation of Malonates and Cyano Esters Using Sterically Hindered Trialkyl- and Ferrocenyldialkylphosphine Ligands" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (2002), 67(2), 541-555 , XP002245228 Seite 549, Spalte 2, Tabelle 1, Verbindung 6	8
X	----- DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; IKENO, IKUYO: "Method for preparation of phenylacetic acid and benzonitrile derivatives" retrieved from STN Database accession no. 134:4767 XP002245232 RN = 308349-63-5 & JP 2000 327629 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD., JAPAN) 28. November 2000 (2000-11-28)	8
X	WO 99 40072 A (BOEHRINGER INGELHEIM PHARMA) 12. August 1999 (1999-08-12) Beispiel 182A	8
X	----- DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DELL'ERBA, CARLO ET AL: "SRN1 arylation of active methylene compounds by arylazo sulfides in DMSO" retrieved from STN Database accession no. 128:101877 XP002245233 RNs 86369-43-9; 201404-26-4 & GAZZETTA CHIMICA ITALIANA (1997), 127(7), 361-366 ,	8
X	----- TONA, MERCE ET AL: "A study on the mechanism and scope of the radical-mediated oxidation of arylacetoacetates" TETRAHEDRON (1995), 51(36), 10041-52 , XP002245229 Verbindungen 1a, 10p ----- -/-	8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02847

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TONA, MERCE ET AL: "A comparative study on the photo-induced arylation of beta.-dicarbonyl compounds by arylazo sulfides and its use in the synthesis of methyl labeled 2-arylpropionic acids" TETRAHEDRON (1994), 50(27), 8117-26 , XP002245230 Verbindung 14	8
X	EP 0 510 526 A (HOFFMANN LA ROCHE) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Seite 19, Zeile 57 - Zeile 58	8
X	EP 0 410 244 A (BAYER AG) 30. Januar 1991 (1991-01-30) Seite 25; Beispiel 25	8
X	EP 0 418 175 A (RHONE POULENC AGRICULTURE) 20. März 1991 (1991-03-20) Seite 26, Zeile 3 - Zeile 4	8
X	EP 0 394 644 A (BAYER AG) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) Beispiel 22	8
X	GB 2 217 710 A (TOYAMA CHEMICAL CO LTD) 1. November 1989 (1989-11-01) Seite 23 (XI); Seite 30, Beispiel 1	8
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NARITA, HIROKAZU ET AL: "Preparation of quinolonecarboxylic acids and analogs as antibacterials" retrieved from STN Database accession no. 113:132028 XP002245234 RN 123161-36-5 & JP 02 085255 A (TOYAMA CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 26. März 1990 (1990-03-26)	8
X	MOMOSE, TSUTOMU ET AL: "Organic analysis. XI. Infrared spectra of phenylsulfonyl derivatives. 1. The SO ₂ stretching frequencies" CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN (1958), 6, 415-21 , XP008018734 Tabelle I, XVI; Tabelle II, XXIII	8

-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02847

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; VLASOV, V. M. ET AL: "Mesomeric carbanions of polyfluoroarylmethanes. Fluorine-19 NMR spectra and the scale of relative stability" retrieved from STN Database accession no. 88:6108 XP002245235 RN 55810-46-3 & IZVESTIYA SIBIRSKOGO OTDELENIYA AKADEMII NAUK SSSR, SERIYA KHIMICHESKIKH NAUK (1977), (5), 127-36 ,</p>	8
X	<p>----- HENNESSY ET AL.: "A general and mild copper-catalyzed arylation of diethyl malonate" ORGANIC LETTERS., Bd. 4, Nr. 2, 2002, Seiten 269-272, XP002245231 ACS, WASHINGTON, DC., US ISSN: 1523-7060 Tabelle 1, Verbindung 11</p>	8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0202563 A	10-01-2002	AU 7306201 A BR 0112038 A EP 1307200 A2 NO 20026195 A WO 0202563 A2 US 2002068744 A1	14-01-2002 01-04-2003 07-05-2003 27-02-2003 10-01-2002 06-06-2002
WO 9941255 A	19-08-1999	US 6020338 A AU 750489 B2 AU 2595299 A BR 9907863 A CA 2320304 A1 CN 1292790 T CZ 20002933 A3 EP 1054888 A1 HU 0100885 A2 JP 2002503664 T NZ 506247 A PL 342576 A1 WO 9941255 A1	01-02-2000 18-07-2002 30-08-1999 24-10-2000 19-08-1999 25-04-2001 17-04-2002 29-11-2000 28-06-2001 05-02-2002 28-03-2003 18-06-2001 19-08-1999
WO 03008417 A	30-01-2003	WO 03008417 A1	30-01-2003
WO 0250077 A	27-06-2002	DE 10063115 A1 AU 3167602 A WO 0250077 A2	27-06-2002 01-07-2002 27-06-2002
JP 2000327629 A	28-11-2000	KEINE	
WO 9940072 A	12-08-1999	DE 19804085 A1 DE 19834325 A1 AU 2720199 A CA 2319494 A1 WO 9940072 A1 EP 1060166 A1 JP 2002502844 T US 6114532 A	05-08-1999 17-02-2000 23-08-1999 12-08-1999 12-08-1999 20-12-2000 29-01-2002 05-09-2000
EP 0510526 A	28-10-1992	AT 145898 T AU 652238 B2 AU 1497692 A CA 2067288 A1 DE 59207601 D1 DK 510526 T3 EP 0510526 A1 ES 2096673 T3 FI 921850 A GR 3022571 T3 HR 931531 A1 HU 61289 A2 IE 921341 A1 IL 101650 A JP 5155864 A JP 6070021 B KR 238366 B1 NO 921609 A NZ 242396 A US 5270313 A	15-12-1996 18-08-1994 29-10-1992 26-10-1992 16-01-1997 26-05-1997 28-10-1992 16-03-1997 26-10-1992 31-05-1997 31-10-1997 28-12-1992 04-11-1992 16-10-1996 22-06-1993 07-09-1994 01-02-2000 26-10-1992 22-12-1994 14-12-1993

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0510526	A	MX 9201912 A1 RU 2083567 C1 ZA 9202832 A	01-11-1992 10-07-1997 27-01-1993
EP 0410244	A 30-01-1991	CA 2021996 A1 DD 299173 A5 EP 0410244 A1 JP 3118320 A	28-01-1991 02-04-1992 30-01-1991 20-05-1991
EP 0418175	A 20-03-1991	AT 140453 T AU 635316 B2 AU 6231390 A BA 97208 A BG 60562 B1 BR 9004698 A CA 2024956 A1 CN 1050188 A ,B CN 1141294 A ,B CZ 9004390 A3 CZ 285582 B6 DE 69027823 D1 DE 69027823 T2 DK 418175 T3 EG 19315 A EP 0418175 A2 ES 2089003 T3 FI 104172 B1 GR 3020573 T3 HU 56082 A2 IE 902892 A1 IL 95587 A IL 110703 A JP 3100054 B2 JP 3118374 A KR 161979 B1 NZ 235251 A OA 9311 A PT 95281 A ,B SK 439090 A3 RU 2060663 C1 TR 25897 A US 5859283 A US 5650533 A US 5656573 A US 5747424 A ZA 9007217 A	15-08-1996 18-03-1993 14-03-1991 14-09-2001 28-08-1995 10-09-1991 12-03-1991 27-03-1991 29-01-1997 12-05-1999 15-09-1999 22-08-1996 09-01-1997 05-08-1996 29-02-1996 20-03-1991 01-10-1996 30-11-1999 31-10-1996 29-07-1991 27-03-1991 27-11-1995 27-12-1998 16-10-2000 20-05-1991 01-12-1998 26-05-1993 15-09-1992 22-05-1991 14-08-2000 27-05-1996 01-11-1993 12-01-1999 22-07-1997 12-08-1997 05-05-1998 31-07-1991
EP 0394644	A 31-10-1990	DE 3909213 A1 DE 59007368 D1 EP 0394644 A2 JP 2279641 A JP 2744669 B2	11-10-1990 10-11-1994 31-10-1990 15-11-1990 28-04-1998
GB 2217710	A 01-11-1989	JP 1883184 C JP 2028178 A JP 5088714 B AT 95989 A ,B AU 601324 B2	10-11-1994 30-01-1990 24-12-1993 15-04-1994 06-09-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2217710 A		AU 3266189 A	26-10-1989
		BE 1003252 A4	11-02-1992
		CA 1340493 C	13-04-1999
		CH 680793 A5	13-11-1992
		DE 3913245 A1	02-11-1989
		DK 192589 A	24-10-1989
		ES 2016012 A6	01-10-1990
		FI 891910 A ,B,	24-10-1989
		FR 2630441 A1	27-10-1989
		HU 205759 B	29-06-1992
		HU 9500674 A3	28-12-1995
		IL 89931 A	10-06-1993
		IT 1231760 B	21-12-1991
		KR 9105833 B1	05-08-1991
		NL 8901007 A ,B,	16-11-1989
		NO 891650 A ,B,	24-10-1989
		NZ 228847 A	26-04-1990
		SE 504625 C2	17-03-1997
		SE 8901464 A	24-10-1989
		US 4990508 A	05-02-1991
		HU 51621 A2	28-05-1990
		JP 2026296 C	26-02-1996
		JP 5043464 A	23-02-1993
		JP 7005466 B	25-01-1995
		ZA 8902906 A	27-12-1989
JP 2085255 A	26-03-1990	JP 2704428 B2	26-01-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.